Диффузия водорода в сталях в условиях электронного облучения

© В.В. Ларионов, Н.Н. Никитенков, Ю.И. Тюрин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия email: tyurin@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 13 мая 2015 г. В окончательной редакции 7 октября 2015 г.)

Представлены результаты измерения коэффициентов диффузии водорода через металлические мембраны в процессе их одновременного электролитического наводороживания и облучения электронами (энергия 30 keV, плотность тока от 3 до $30 \,\mu$ A) как широким, так и узким пучком. Установлено, что время выхода водорода из мембраны определяется параметрами пучка электронов, его периодичностью и продолжительностью, также зависит от структуры и фазового состояния металлической мембраны. Показано, что коэффициент диффузии возрастает при использовании узкого пучка электронов в сканирующем режиме. Анализ выхода водорода во времени осуществлен на масс-спектрометре, соединенном с вакуумной камерой, содержащей электронную пушку, генератор развертки луча и электролитическую ячейку. Коэффициенты диффузии водорода при воздействии сканирующим электронным пучком в 15 раз выше, чем в тех же условиях при отсутствии облучения.

Введение

05

Водород внедряется в различные конструкционные материалы, используемые в космической и атомной технике, в изделиях, подвергаемых наводороживанию и облучению в процессе эксплуатации. Это связано с тем, что водород благодаря высокой диффузионной подвижности в металлах легко перераспределяется в объеме материала, тем самым существенно изменяет его свойства [1-3]. Диффузионный перенос водорода в металлах может оказывать отрицательное влияние на физические свойства металлов, его прочностные характеристики. В то же время водород играет большую роль в технологии вновь создаваемых материалов [4]. Особое значение приобретает исследование рассматриваемых процессов в условиях радиационного воздействия [5-7]. Под действием пучка электронов атомы водорода начинают интенсивно перемещаться по объему кристалла и выходят за его пределы. При этом следует учитывать, что содержание водорода в металле неравномерное и в ряде случаев имеет место слоистое распределение концентрации водорода по металлу [8-10]. Внутренняя водородная атмосфера в металлах проявляет коллективные свойства, что отражается в ряде нелинейных эффектов, в частности в зависимостях скорости выхода, коэффициентов диффузии, энергии атомов водорода от плотности и энергии возбуждающего электронного пучка. Водородная подсистема металла, сохраняя подведенную энергию в масштабе времени электронной релаксации в металлах, способна стимулировать процессы ускоренной диффузии, неравновесного выхода водорода под действием излучения [5,8,9,11]. Для анализа состояния наводороженного металла и процесса наводороживания используют разнообразные методы [10]. Одним из них является определение коэффициентов диффузии водорода. Коэффициент диффузии определяют измеряя стационарный поток J(t) на выходной стороне мембраны

толщиной h при достаточно большом времени. Для этого измеряют время запаздывания для нестационарного состояния, которое определяется как точка пересечения касательной к кривой J(t) с осью времени t_1 , где J(t) поток водорода через мембрану; время перегиба t_2 время, при котором вторая производная меняет знак и время полуволны t_3 , т. е. момент времени, при котором поток достигает половины стационарного значения, t_4 время выхода потока на стационарный режим. Коэффициент диффузии с использованием характеристического времени рассчитывается по формулам [11]

$$D = \frac{h^2}{19.9t_1} = \frac{h^2}{10.9t_2} = \frac{h^2}{7.2t_3} = \frac{h^2}{6t_4}.$$
 (1)

Цель настоящей работы — на основе исследования выхода водорода из металлов под действием ионизирующего излучения (узкого и широкого пучка) определить коэффициенты диффузии водорода и рассмотреть модель выхода водорода из металлов.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка состоит из вакуумной камеры, соединенной с масс-спектрометром (рис. 1). В вакуумной камере располагается электронная пушка и образец, насыщаемый водородом [12–14]. Пучок электронов направляется на образец. Образец имеет форму плоской пластины. Из нержавеющей стали 12X18H12T вырезают мембрану (образец) толщиной 50 μ m и вставляют ее в камеру *I*. Камера *I* представляет собой цилиндрическую трубку диаметром 30 mm, в торец которой вставляется мембрана диаметром 20–25 mm. Камера *I* сопряжена с электролитической ячейкой *5*, так что мембрана отделяет камеру от ячейки. Одной стороной мембрана выходит в вакуумную камеру *I*, второй стороной в электролитическую ячейку. В ячейку



клоняющих пластин, 8 — электролит, 9 — источник питания, 10 — анод электролитической ячейки, 11 — микроамперметр.



Рис. 2. Схема расположения управляющих электродов (цифры аналогичны рис. 1)

заливают 0.1 М раствор серной кислоты. В отличие от [11–13] в камеру встроены отклоняющие пластины, на которые можно подать напряжение U для отклонения пучка на величины y и x от центра мембраны. Экспериментальная установка имеет следующие параметры: энергия пучка электронов $E_0 = 30$ keV, расстояние от края отклоняющей пучок пластины L = 20 mm, длина пластин l = 200 mm, расстояние между пластинами d = 10 mm. Расчет напряжения U, которое нужно подать на пластины, чтобы электроны отклонились и попали на мембрану на расстояние y или x вверх или вниз от центра мембраны, проводят по формуле

$$U = y\left(\frac{2dE_0}{elL}\right).$$
 (2)

Включают масс-спектрометр 2 в режиме анализа линии водорода (H_2) и фиксируют спектр масс остаточных газов в камере 1 устройства, где расположены мембрана 6, электронная пушка 3 и четыре пластины 4, отклоняющие пучок электронов. На рис. 2 показано расположение в вакуумной камере 1 четырех отклоняющих пластин 4, на которые подается напряжение от генератора развертки 7. На анод 10 и мембрану 6 подают постоянное напряжение от источника тока DC SUPPLY НУ 3002 и с помощью реостата устанавливают плотность тока $1 \text{ A} \cdot \text{сm}^{-2}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

При наводороживании происходит изменение структуры металлического образца, например в титане от крупнокристаллической до субмикрокристаллической. Известно [4,11,14], что диффузия водорода в металле зависит не только от типа кристаллической решетки металла, но и от степени ее совершенства. Наиболее существенно дефекты кристаллической решетки влияют на коэффициенты диффузии и растворимости водорода в металле [14]. Поэтому возникает необходимость направлять пучок электронов в разные места металлического образца для возбуждения водорода в металле, имеющем структуру, изменяющуюся в ходе облучения. Применение стационарного узкого пучка электронов может уменьшить точность измерения коэффициентов диффузии водорода в металле в условиях его одновременного электронного возбуждения и наводороживания. Необходимо учитывать следующие обстоятельства, которые приводят к большим погрешностям измерения. При диффузии водорода в металле происходит его неравномерное распределение по объему металла, вызванное неоднородностью структуры металла. К неоднородностям относятся дислокации, вдоль которых по длине происходит накопление водорода, энергетические ловушки, сегрегационные полости, где давление водорода достигает десятки тысяч атмосфер [2]. Далее, при больших концентрациях водорода образуются гидриды металла, что влияет на диффузию водорода [1,10,14,15]. На величину коэффициента диффузии влияют также границы зерен, пористость материала, напряжения и динамические нагрузки, возникающие при нагреве металла [1,16]. В последнее время активно разрабатываются ультрамелкозернистые (нано- и субмикрокристаллические материалы), которые отличаются от крупнокристаллических материалов. Коэффициенты диффузии водорода в этих материалах значительно различаются из-за разной зернистости [14].

На рис. 3 приведен примерный график зависимости выхода водорода из мембраны (в относительных единицах) от времени. За единицу принят исходный уровень водорода (стрелками указаны моменты времени): 200 min — заканчивается выход содержания



Рис. 3. Зависимость выхода водорода при одновременном облучении электронами и наводороживании (стрелки у кривых показывают время в минутах).



Рис. 4. Зависимость выхода водорода из стали при облучении электронами после прекращения наводороживания (1 — стационарный пучок, 2 — сканирующий пучок, 3 теоретический расчет).

Н₂ в вакуумной камере на стационарный уровень (в это время включается электролиз); 337 min включение электронного пучка и генератора развертки (выход на стационарный уровень содержания H₂ после включения электролиза); 347 min — выход на максимальную интенсивность под воздействием пучка; 435 min — выход на стационарный уровень в условиях облучения мембраны. Полученные данные позволяют рассчитать коэффициент диффузии по формуле (1). $D = h^2/6t_3 = 59.4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. Для сравнения коэффициент диффузии без облучения электронами равен $D = 3.81 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. Погрешность определения коэффициента диффузии зависит от точности фиксации времени выхода интенсивности линий водорода на стационарный режим. В условиях расширенного с помощью магнитной системы пушки электронного пучка до d = 20 mm, который стационарно облучает всю поверхность мембраны, максимальное значение интенсивности линий водорода меньше на 40%, а время t_3 увеличивается до 25 min и более. Применение узкого пучка электронов в стационарном режиме, т.е. без сканирования поверхности мембраны, также увеличивает время выхода t_3 . При этом максимум линий интенсивности снижается на 10–12%. Этот эффект, по-видимому, связан с перераспределением зарядовой плотности в наводороживаемом металле под действием электронного пучка, а также неравномерной концентрацией дефектов в процессе наводороживания мембраны.

Зависимость выхода водорода из стали при облучении электронами после прекращения наводороживания в стационарном режиме и при сканирующем пучке приведена на рис. 4. На рис. 4 кривая 2 проходит выше кривой 1 и имеет дополнительный пик. Дополнительный пик, по-видимому, возникает за счет перераспределения энергии водородной подсистемой при сканировании пучка и объясняется неравномерным распределением дефектов, на которых происходит скопление водорода в металле.

Расчет коэффициента диффузии водорода в условиях, приведенных на рис. 4 (кривая 3), проведен согласно следующей теоретической модели [5]. Так как возбуждается тонкий образец толщиной h ($v_H^{\text{eff}}h/2D^{\text{eff}} \ll 1$), то выход водорода на поверхность является неравновесным [6]

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{2\nu^{\text{eff}}}{h}t\right). \tag{3}$$

Поток десорбирующихся молекул водорода под действием облучения в случае тонкого образца, возбуждаемого практически по всей глубине, имеет вид [6]

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad \text{где} \quad \frac{1}{\tau_1} = \frac{2v_H^{\text{eff}}}{h}.$$
 (4)

Плотность потока десорбирующих молекул H_2 при облучении насыщенного водородом образца рассчитывается так

$$I = \left(\nu_3' N_2 + \Gamma_4 N_2^{\nu}\right) = \left(\nu_3' \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4}\right) N_2(t), \qquad (5)$$

где Γ_2 — скорость колебательного возбуждения излучением адсорбированной на поверхности молекулы H_2 , Γ_3 — скорость релаксации возбужденных молекул водорода, Γ_4 — скорость неравновесной десорбции колебательно-возбужденных молекул водорода. Концентрация $N_2(t)$ адсорбированных молекул равна

$$N_2(t) = \frac{n_0 v_D^{\text{eff}}}{\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}} \left(\exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\} - \exp\left\{-\frac{t}{\tau_2}\right\} \right).$$
(6)

При
 $t~(t/\tau,~t/\tau_1\ll 1)$ плотность потока линейно нарастает со временем

$$I(t) = \left(\nu'_{3} \frac{\Gamma_{2} \Gamma_{4}}{\Gamma_{3} + \Gamma_{4}}\right) n_{0} v_{H}^{\text{eff}} t$$
(7)

и имеет максимум при $t = t_{\max}$

$$t_{\max} = \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \ln \frac{t_2}{t_1}.$$
 (8)

При "малых" $t (t/\tau_D^{\text{eff}} \ll 1, t/\tau_2 \ll 1)$ можно получить [6]

$$I(t) = \left(\nu_3' + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4}\right) n_0 v_D^{\text{eff}} \left(1 - \frac{5}{3}\sqrt{\frac{t}{\tau_H^{\text{eff}}}}\right) t.$$
(9)

Таким образом, нарастание интенсивности определяется неравновесным выходом и десорбцией молекул, но тормозится диффузионным истощением приповерхностного слоя образца. Эффект истощения, по-видимому, зависит от распределения водорода по дислокациям и их виду. При "больших" $t \ (t/\tau_2 \gg 1, \ t/\tau_H^{\text{eff}} \gg 1),$ когда возбуждение электронным пучком является широким (произошло неравновесное "освобождение" водорода из ловушек), десорбция молекул лимитируется стандартным процессом диффузии $I(t) = n_0 \sqrt{\frac{D^{\text{eff}}}{4\pi t}}$. Кинетические зависимости газовыделения H₂ у нержавеющей стали пропорциональны $\sim t^{-1/2}$ и характеризуются следующими параметрами (рис. 4): широкий пучок $(\tau_H^{\text{eff}})^{-1} = 2 \cdot 10^{-2} \, \mathrm{s}^{-1}; \ \tau_2^{-1} = 10^{-2} \, \mathrm{s}^{-1}$ и узкий пучок 40 µA $(\tau_H^{\text{eff}})^{-1} \, \mathrm{s}^{-1}; \ \tau_2^{-1} = 2.25 \cdot 10^{-2} \, \mathrm{s}^{-1}.$ Наблюдается удовлетворительное совпадение расчетных (кривая 3) и экспериментальных данных (кривые 1 и 2, рис. 4). Скорости эффективной диффузии (τ_{H}^{eff}) и неравновесной десорбции τ_2^{-1} нарастают нелинейно с увеличением плотности тока пучка электронов.

Таким образом, подбирая параметры электронного облучения и его длительность и используя градуировочные кривые, можно осуществлять технологические процессы, связанные, например, с удалением водорода из металлов.

Заключение

Диффузия водорода в облучаемой стали происходит со скоростью, большей, чем скорость термически равновесной диффузии водорода в металлах. Возбужденная водородная подсистема металлов стимулирует процесс диффузии не энергией тепловых флуктуаций kT, а избыточной энергией неравновесных колебаний в водородной подсистеме металла, подпитываемой внешним ионизирующим излучением. Отношения неравновесного коэффициента диффузии и равновесного для водорода в стали более чем в 15 раз. Эффекты стимуляции неравновесного выхода водорода из металлов под действием электронов могут быть объяснены снижением потенциального барьера на пути выхода водорода из металла в вакуум. Ускоренные электроны способны нейтрализовать ионы Н⁺, выходящие из объема на поверхность, и при ударе Н электроном с энергией в несколько десятков keV атомы и молекулы водорода получают достаточно энергии для ухода с поверхности в вакуум.

При этом наличие дефектов, в которых скапливается водород, и их неравномерное распределение в образце обнаруживается при сканировании образца электронным пучком. Таким образом, поглощение энергии внешнего воздействия и соответственно выход из наводороженной стали зависят от микрофизических параметров элементов системы, от ее структуры (величины дефектов), их положения по площади мембраны и времени облучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания "Наука" в рамках научного проекта № 1524, тема 0.1325.2014.

Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фекля. М.: Мир, 1981. 432 с.
- [2] Нечаев Ю.С. // УФН. 2001. Т. 171. № 11. С. 1251– 1261; 2006. Т. 176. № 6. С. 581–610; 2008. Т. 178. № 7. С. 709–726.
- [3] Овчинников В.В. // УФН. 2008. Т. 178. № 9. С. 9911001.
- [4] Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. 520 с.
- [5] Тюрин Ю.И., Никитенков Н.Н., Ларионов В.В. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 6. С. 1148–1154.
- [6] Tyurin Yu.I., Larionov V.V., Chernov I.P., Sklyarova E.A. // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 1. С. 35–41.
- [7] Кудияров В.Н., Лидер А.М., Пушилина Н.С. // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 11/3. С. 132–137.
- [8] Горячев Б.В., Могильницкий С.Б. // Известия ТПУ. 2014.
 Т. 324. № 2. С. 102-106.
- [9] Горячев Б.В., Могильницкий С.Б. // Известия ТПУ. 2013.
 Т. 322. № 2. С. 78-81.
- [10] Горячев Б.В., Могильницкий С.Б. // Известия ТПУ. 2013. Т. 323. № 2. С. 63-66.
- [11] Edvard E.A., Gabis I.E., Voyt A.P. // J. Alloys Compounds. 2005. Vol. 404–406. P. 335–338.
- [12] *Тюрин Ю.И., Семенов А.М., Никитенков Н.Н.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 5. С. 90–93.
- [13] Никитенков Н.Н., Хашхаш А.М., Шулепов И.А., Хоружий В.Д., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Кудрявцева Е.Н. // Приборы и техника эксперимента. 2009. № 6. С. 110–115.
- [14] Грабовецкая Г.П., Никитенков Н.Н., Мишин И.П., Душкин И.В., Степанова Е.Н., Сыпченко В.С. Известия ТПУ. 2013. Т. 322. № 2. С. 55–59.
- [15] Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 296 с.
- [16] Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. // УФН. 2003. Т. 173. № 10. С. 1107—1129.